

PCTUS 03 / 04944
31 MAR 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月 1日

出願番号

Application Number:

特願2002-099071

[ST.10/C]

[JP2002-099071]

出願人

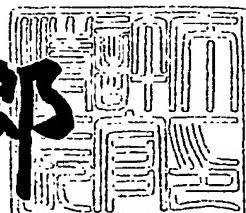
Applicant(s):

スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

2003年 2月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3004513

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
 【整理番号】 1023330
 【提出日】 平成14年 4月 1日
 【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
 【国際特許分類】 C09J 4/00
 C09J 7/00
 【発明の名称】 カチオン重合性接着剤組成物及び異方導電性接着剤組成物
 【請求項の数】 7
 【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友スリーエム株式会社内
 【氏名】 山口 裕顕
 【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友スリーエム株式会社内
 【氏名】 秋山 良太
 【特許出願人】
 【識別番号】 599056437
 【氏名又は名称】 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
 【代理人】
 【識別番号】 100077517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石田 敏
 【電話番号】 03-5470-1900
 【選任した代理人】
 【識別番号】 100092624
 【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100087871

【弁理士】

【氏名又は名称】 福本 積

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906846

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カチオン重合性接着剤組成物及び異方導電性接着剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)エポキシモノマー、ビニルエーテルモノマーまたはこれらの混合物より選ばれるカチオン重合性モノマー、

(B)カチオン重合触媒、及び

(C)前記カチオン重合触媒用の溶剤

を含むカチオン重合性接着剤組成物において、前記溶剤が前記カチオン重合触媒の良溶剤と貧溶剤の混合物であることを特徴とするカチオン重合性接着剤組成物。

【請求項2】 前記良溶剤と貧溶剤の比率が5wt%:95wt%~60wt%:40wt%である、請求項1記載のカチオン重合性接着剤組成物。

【請求項3】 前記カチオン重合触媒が可視光域(360~830nm)に吸収ピークを有するものである、請求項1又は2記載のカチオン重合性接着剤組成物。

【請求項4】 前記カチオン重合触媒が鉄-アレーン錯体である、請求項3記載のカチオン重合性接着剤組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1項に記載のカチオン重合性接着剤組成物と導電性粒子を含む、異方導電性接着剤組成物。

【請求項6】 請求項1記載のカチオン重合性接着剤組成物をセパレータに塗布し、乾燥することによって形成された接着フィルム。

【請求項7】 請求項5記載の異方導電性接着剤組成物をセパレータに塗布し、乾燥することによって形成された異方導電性接着フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた接着強度及び保存安定性を発現する接着フィルム及び異方導電性接着フィルム、並びにこれらの接着フィルム形成用のカチオン重合性接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

カチオン重合を利用したカチオン重合性組成物は、例えば塗料、インク、接着剤等の分野において広く利用されている。なかでも、接着剤用途においては、このカチオン重合性組成物は硬化速度が速く、酸素障害がない点において優れている。しかし、カチオン重合反応を開始させるためにはカチオン重合触媒を必要とし、カチオン重合性を有する化合物とカチオン重合触媒が共存する組成物においては、反応性が高いため保存中にゲル化を起こしたり、可使時間が短くなるなどの問題が生ずる。

【0003】

このような問題を解決するための手段として、従来はカチオン重合触媒を使用直前にカチオン重合性を有する化合物に添加していたが、この場合、組成物が二液タイプとなり、使用する直前に成分を混合しなければならないために操作が煩雑である。また低温での保存および輸送を余儀なくされたり、製造後には一定期間内に使い終わらなければならないなどの制約がある。そこで長年、常温で一液保存が可能なカチオン重合性組成物が望まれており、その方法も多数検討されている。

【0004】

例えば、このようなカチオン重合性組成物の貯蔵安定性を高めるために、従来、安定化剤が用いられてきた。カチオン重合性組成物における安定化剤は、一般に、電子供与性であるルイス塩基である。強力なルイス塩基はカチオン重合触媒の対アニオンと置換し、触媒自体の活性を低下させる。一方、比較的弱いルイス塩基は、触媒から発生したルイス酸及び重合中のカチオン種を捕捉して反応を遅らせる。このようなルイス塩基を安定化剤として選択し、カチオン重合性組成物に添加することによって、所望の反応性が得られ、かつ貯蔵安定性が向上する（特開平4-227625号、特表平8-511572号及び特開平5-262815号）。

【0005】

また、特開平7-90237号及び特開平9-291260号には、カチオン重合型硬化剤としてスルホニウム塩とエポキシ樹脂等を用いた技術が記載されて

いる。さらに、貯蔵安定性を改善する目的で、カチオン重合触媒を物理的手法で潜在化する方法が検討されている。例えば、有機fosfin化合物をポリマーで粒子状に包んだマイクロカプセル（特開平6-73163号公報）にしたり、ゼオライトのような空孔を有する化合物に吸着させて、一液保存性を達成する方法がある。

【0006】

さらに、特開2000-230038には、加熱と冷却により可逆的に溶解と析出ができるカチオン重合触媒が記載されている。

しかしながら、これらの触媒系を用いた組成物では、いずれも反応性が低く、また貯蔵安定性も十分ではなかった。また、マイクロカプセル化のための余分な操作を必要とするなどの欠点を有している。特に、これらの組成物より形成した接着フィルムにおいては、実際の使用時まで触媒の活性化を防ぐために、触媒を活性化させる光線への暴露を防ぐことが必要であり、貯蔵安定性を高めることが望まれている。

【0007】

一方、液晶表示装置では、ガラス製の表示パネルの電極部と、その表示パネルの動作のために必要な駆動用ICが搭載されたTCP(Tape Carrier Package)とよばれるフレキシブル回路が、異方導電性接着フィルムを挟んで熱圧着することにより接続されている。その接続ピッチは通常100~200μmであるが、表示部が高精細化されるに従い、その接続ピッチが微細化し、近年では50μmもしくはそれ以下の接続ピッチが求められるようになっている。こうして接続ピッチが微細化するに従い、熱圧着の際の熱によるTCPの膨張及び収縮の挙動によるピッチずれの問題が発生してきた。この問題を解決するために、より低温での熱圧着が可能な異方導電性接着フィルムが求められている。また、生産性向上のため、より短時間で熱圧着可能な異方導電性接着フィルムも求められている。これらの要求を満たす目的で、反応性の高いカチオン重合機構を利用した異方導電性接着フィルムが提案されている。

【0008】

例えば、特表平8-511570号公報には、硬化性エポキシ樹脂、熱可塑性

樹脂、有機金属錯体力チオン、安定化添加剤、硬化速度向上剤、及び導電性粒子を含む異方導電性接着剤組成物が記載されており、120～125℃の温度で熱硬化が可能とされている。しかし、このような異方導電性接着剤組成物においても、貯蔵安定性の点においては十分ではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、保存寿命をさらに向上させ、かつ低温での熱圧着が可能であり、さらに得られる接着強度に優れた、接着フィルムを提供すること、並びにこの接着フィルムを提供することのできるカチオン重合性接着剤組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記問題点を解決するために本発明によれば、(A)エポキシモノマー、ビニルエーテルモノマーまたはこれらの混合物より選ばれるカチオン重合性モノマー、(B)カチオン重合触媒、及び(C)前記カチオン重合触媒用の溶剤を含むカチオン重合性接着剤組成物において、前記溶剤(C)としてカチオン重合触媒の良溶剤と貧溶剤の混合物を用いている。

【0011】

また本発明によれば、上記カチオン重合性接着剤組成物と、導電性粒子を含む、異方導電性接着剤組成物が提供される。

【0012】

さらに本発明によれば、上記カチオン重合性接着剤組成物又は異方導電性接着剤組成物をセパレータに塗布し、乾燥することにより形成された接着フィルムが提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】

上記のように、本発明のカチオン重合性接着剤組成物は、(A)カチオン重合性モノマー、(B)カチオン重合触媒、及び(C)前記カチオン重合触媒用の溶剤より構成される。以下各構成成分について説明する。

【0014】

カチオン重合性モノマー

カチオン重合性モノマーは、エポキシモノマー、ビニルエーテルモノマー、又はこれらの混合物より選ばれる。エポキシモノマーとしては、カチオン重合し得る官能基を有する、1,2-環状エーテル、1,3-環状エーテル及び1,4-環状エーテルが例示されるが、カチオン重合を阻害する基、例えばアミン、硫黄又はリンを含む官能基を有しないものに限定される。このエポキシモノマーは好ましくは脂環式エポキシ樹脂及びグリシジル基含有エポキシ樹脂である。

【0015】

脂環式エポキシ樹脂は、分子内に脂環式エポキシ基を平均で2個以上有する化合物であり、例えば分子内にエポキシ基を2個有するビニルシクロヘキサンジオキサイド（ERL-4206、ユニオン・カーバイド日本株式会社）、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（UVR-6105やUVR-6110、ユニオン・カーバイド日本株式会社）、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート（UVR-6128、ユニオン・カーバイド日本株式会社）、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタージオキサン（ERL-4234、ユニオン・カーバイド日本株式会社）等、並びに分子内にエポキシ基を3個又は4個以上有する多官能の脂環式エポキシ（エポリードG T、ダイセル化学工業株式会社）が挙げられる。

【0016】

この脂環式エポキシ樹脂のエポキシ当量は、通常、90～500、好ましくは100～400、さらに好ましくは120～300、最も好ましくは210～235の範囲である。エポキシ当量が90より小さいと、熱硬化後の強靭性が低下し、接着強度が低下して接続信頼性が低下するおそれがある。また、エポキシ当量が500を超えると、系全体の粘度が高くなり過ぎ、加熱圧着時の流動性が悪くなったり、または、反応性が低下するなどして、接続信頼性が低下するおそれがある。

【0017】

グリシジル基含有エポキシ樹脂は、分子内にグリシジル基を平均で2個以上有する化合物であり、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル（エピコート828

、油化シェルエポキシ株式会社)、フェノールノボラック型エポキシ(エピコート154、油化シェルエポキシ株式会社)等が挙げられる。

【0018】

このグリシジル基含有エポキシ樹脂のエポキシ当量は、通常、170~5500、好ましくは170~1000、さらに好ましくは170~500、最も好ましくは175~210の範囲である。エポキシ当量が170より小さいと、熱硬化後の強靭性が低下し、接着強度が低下するおそれがある。また、エポキシ当量が5500を超えると、系全体の粘度が高くなり過ぎ、熱圧着時の流動性が悪くなり、反応性が低下するなどして、接続信頼性が低下するおそれがある。

【0019】

ビニルエーテルモノマーは、二重結合の電子密度が高く、非常に安定なカルボカチオンを生成するため、カチオン重合において反応性が高い。このビニルエーテルモノマーとしては、カチオン重合を阻害させないために窒素を含有しないものに限定され、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、トリエチレンジリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル等が例示される。好ましくは、このビニルエーテルモノマーとしては、トリエチレンジリコールジビニルエーテル(Rapi-Cure DVE-3、アイエスピージャパン株式会社)、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル(Rapi-Cure CHVE、アイエスピージャパン株式会社)等が挙げられる。

【0020】

上記のエポキシモノマー又はビニルエーテルモノマーは単独で用いてもよく、また混合物として用いてもよい。また複数種のエポキシモノマー又はビニルエーテルモノマーを使用してもよい。特に、脂環式エポキシ樹脂とグリシジル基含有エポキシ樹脂の混合物を用いることが好ましい。脂環式エポキシ樹脂は接着剤組成物の急速硬化性及び低温硬化性を向上させ、また粘度が低いために接着剤組成物の被着体への密着性を高める作用がある。一方、グリシジル基含有エポキシ樹脂は、活性化後の接着剤組成物の可使時間を延ばす作用を有する。従って、この脂環式エポキシ樹脂とグリシジル基含有エポキシ樹脂を組み合わせて用いること

により、脂環式エポキシ樹脂の低温急速硬化性と、グリシジル基含有エポキシ樹脂の室温での保存安定性との特性を良好に兼ね備えた接着剤組成物を得ることができる。脂環式エポキシ樹脂／グリシジル基含有エポキシ樹脂の配合比は、通常5:95~98:2であり、好ましくは40:60~94:6であり、さらに好ましくは50:50~90:10であり、最も好ましくは50:50~80:20である。脂環式エポキシが脂環式エポキシ樹脂とグリシジル基含有エポキシ樹脂の総量の5質量%より少量であると、低温での硬化特性が低下し、十分な接着強度や接続信頼性が低下することがある。また、脂環式エポキシ樹脂が98質量%より多量であると、室温付近でも硬化反応が進みやすいため、活性化後の可使時間が短くなってしまうことがある。このカチオン重合性モノマーの配合量は、組成物全体100質量部に対して10部~90部であることが好ましい。

【0021】

カチオン重合触媒

カチオン重合触媒は、光線や加熱によってルイス酸等のカチオン活性種を生成し、エポキシ環の開環反応を触媒する化合物である。このような重合触媒の例としては、アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、トリアリールセレンニウム塩、鉄ーアレーン錯体などが挙げられる。特に、鉄ーアレーン錯体は熱的に安定であるので好ましく、具体的には、キシリソーシクロペンタジエニル鉄(II)（トリス（トリフルオロメチルスルホニル）メサイド）、クメンーシクロペンタジエニル鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート、ビス（エターメシチレン）鉄(II)トリス（トリフルオロメチルスルホニル）メサイド、ビス（エタメシチレン）鉄(II)ヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。本発明の接着フィルムにおいては、可視光領域（360~830nm）においても保存安定性を発揮することができ、この可視光領域に吸収波長を有するカチオン重合触媒を用いる場合において特に有利である。その他、特表平8-511572号公報、特表平11-501909号公報、特開昭59-108003号公報に記載されているカチオン重合触媒を挙げができる。

【0022】

このカチオン重合触媒の量は、カチオン重合性モノマー100質量部に対して、

通常、0.05～10.0質量部であり、好ましくは0.075～7.0質量部であり、さらに好ましくは0.1～4.0質量部であり、最も好ましくは1.0～2.5質量部である。0.05質量部より少量であると、低温での硬化特性が低下し、十分な接着強度や接続信頼性が低下することがある。また、10.0質量部より多量であると、室温付近でも硬化反応が進みやすいため、室温での保存安定性が低くなってしまうことがある。

【0023】

カチオン重合触媒用の溶剤

カチオン重合触媒用の溶剤は、このカチオン重合触媒の良溶剤と貧溶剤を含む。ここで、「良溶剤」とは、カチオン重合触媒が溶解可能な有機溶剤を意味し、「貧溶剤」とは、カチオン重合触媒が溶解できない有機溶剤を意味する。この溶解の判断は、有機溶剤と触媒の混合溶液中に沈殿物が見られないことから確認することができ、室温において概ね5%程度のカチオン重合触媒が溶解可能であるかを目安とし、溶解度が5%以上であれば良溶剤である。

【0024】

良溶剤及び貧溶剤は、使用するカチオン重合触媒に応じて、上記基準に従って適宜選択することができる。例えば、カチオン重合触媒としてビス（エターメチレン）鉄(II)トリス（トリフルオロメチルスルホニル）メサイドを用いる場合、良溶剤と貧溶剤は、アセトンとトルエン、メチルエチルケトンとトルエン、アセトンとキシレンの組み合わせを用いることができる。

【0025】

本発明で提供される接着フィルム中には、粒径5μm未満の触媒が析出しているが、最も好ましくは、0μmより大きく0.1μmより小さい粒径の触媒が析出している。

良溶剤と貧溶剤は、5wt%：95wt%～60wt%：40wt%の比率で用いることが好ましく、10wt%：90wt%～50wt%：50wt%の比率がより好ましい。良溶剤の比率が少ないと、粒子径が5μm以上のような粗粒子状のカチオン重合触媒が析出てしまい、均一なカチオン重合ができなくなり、一方貧溶剤が少ないと、保存安定性が改善されないからである。また、良溶剤は、貧溶剤よりも蒸発速度が速いことが好ましい。さらに、これらの溶剤は単独の有機溶剤であってもよく、ある

いは有機溶剤の混合物であってもよい。例えば、良溶剤として、単独ではカチオン重合触媒に対して良溶剤とはなりえなくても、いわゆる助溶剤との混合物として用いることによって良溶剤として用いることができる。

【0026】

導電性粒子

以上のようなカチオン重合性モノマー、カチオン重合触媒及び溶剤を混合することにより、本発明のカチオン重合性接着剤組成物が得られる。この接着剤組成物に導電性粒子を添加することにより、異方導電性接着剤組成物が得られる。

【0027】

導電性粒子は銀、銅、ニッケル、金、スズ、亜鉛、白金、パラジウム、鉄、タンゲステン、モリブデン、ハンダなどの金属粒子またはカーボン粒子のような導電性粒子、または、これらの粒子の表面にさらに金属などの導電性被覆が施された粒子を使用することができる。また、ポリエチレン、ポリスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などのポリマー、ガラスピース、シリカ、グラファイトあるいはセラミックなどの非導電性粒子の表面に金属などの導電性被覆が施された粒子も使用することができる。この導電性粒子の形状は特に限定されないが、通常はほぼ球状であることが好ましい。この粒子の表面が多少でこぼこしていてたり、スパイク状になっていても使用することができる。また、その形状は橢円であっても棒状であってもよい。

【0028】

使用される導電性粒子の平均粒径は接続に使用される電極幅と隣接する電極間の間隔によって変えることができる。例えば、電極幅が $50\mu\text{m}$ であり、隣接する電極間の間隔も $50\mu\text{m}$ である（即ち、電極ピッチが $100\mu\text{m}$ である）場合には、 $3\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 程度の平均粒径が適当である。この範囲の平均粒径を有する導電性粒子が分散された異方導電性接着フィルムを用いれば、十分に良好な導通特性が得られると同時に、隣接電極間の短絡を十分に防止することができる。通常、回路基材同士の接続に使用される電極のピッチは、 $50\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ であるので、導電性粒子の平均粒径は $2\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ の範囲が望ましい。 $2\mu\text{m}$ より小さくすると、電極表面の凹凸に埋もれてしまい、導電性粒子として機能しなくなることが

あり、また、 $40\mu m$ より大きいと、隣接電極間での短絡が発生しやすくなることがある。

【0029】

導電性粒子の添加量は、使用される電極の面積と導電性粒子の平均粒径に応じて変えることができる。1つの電極当たりに数個（例えば、2～10個）の導電性粒子が存在すれば、通常、接続は良好である。接続抵抗をさらに低くしたいときには、10～300個の導電性粒子が存在するように接着剤中に配合すればよい。また、加熱圧着時に大きな圧力が課せられるときには、電極上の導電性粒子の数を300～1000個に増やすことにより、圧力を分散させて良好な接続を得ることもできる。導電性粒子の量は、導電性粒子を除く接着剤の全体積に対して、通常、0.1～30体積%であり、好ましくは0.5～10体積%であり、さらに好ましくは1～5体積%である。0.1体積%より少量であると、接着時に電極上に導電性粒子が存在しない確率が高く、接続信頼性が低下するおそれがある。また、30体積%より多量であると、隣接電極間での短絡が発生しやすくなる。

【0030】

他の添加剤

本発明のカチオン重合性接着剤組成物及び異方導電性接着剤組成物には、上記の成分のほかに、目的にあわせて他の添加剤や改質剤を添加することができる。このような添加剤としては、カチオン重合促進剤（例えばジ-tert-ブチルオキサレート）、酸化防止剤（例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤）、カップリング剤（例えば、 γ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシランや β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランのようなシランカップリング剤）、安定化剤が挙げられる。この安定化剤としては、カチオン重合におけるカチオン活性種であるルイス酸等の捕捉によりカチオン重合反応を抑制したまたは阻害するものであり、具体的には、15-クラウン-5などのクラウンエーテル類、1,10-フェナントロリン及びその誘導体、N,N-ジエチルメタートルイジンなどのトルイジン類、トリフェニルホスфинなどのホスфин類、2,2'-ジピリジル、酸アミド類等が挙げられる。

【0031】

また、改質剤としては、ジオール類（例えば、ビス（フェノキシエタノール）フルオレン）、粘着付与剤、熱可塑性エラストマーもしくは樹脂、充填剤（例えば、ヒュームドシリカ）、耐衝撃性改質剤等を添加することができる。特にヒュームドシリカに関しては、トリメチルシリル基等により表面が疎水性処理されたものを用いることによって接着剤組成物の増粘効果を効率的に高めることができる。耐衝撃性改質剤としては、外殻がエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂との相溶性のよいポリマーより構成され、その核材がゴム成分で構成されている、いわゆるコアシェル粒子を用いることもできる。

【0032】

また、熱可塑性エラストマーもしくは樹脂は、本発明のカチオン重合性接着剤組成物を接着フィルムとするときに含ませることが好ましい。このような熱可塑性エラストマーもしくは樹脂は、接着フィルムのフィルム形成性を上げるとともに、得られる接着フィルムの耐衝撃性を改良し、硬化反応によって内部に生じる残留応力を緩和して、接着信頼性を向上させる。熱可塑性エラストマーはある温度以下では拘束された相であるハードセグメントとゴム弾性を発現するソフトセグメントより構成される一般に熱可塑性エラストマーと呼ばれる高分子化合物の1種である。このようなエラストマーとしてはスチレン系熱可塑性エラストマーが挙げられ、スチレン系エラストマーは、例えば、ハードセグメントにスチレン単位、ソフトセグメントにポリブタジエン単位、ポリイソプレン単位等を含むブロック共重合体である。典型的な例としては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、さらに、ソフトセグメントのジエン成分を水素添加したスチレン-（エチレン-ブチレン）-スチレンブロック共重合体（SEBS）およびスチレン-（エチレン-プロピレン）-スチレンブロック共重合体（SEPS）等が挙げられる。さらに、反応性基を有するスチレン系熱可塑性エラストマーである、グリシジルメタクリレートによるエポキシ変性されたタイプのエラストマーや、共役ジエンの不飽和結合をエポキシ化したタイプのエラストマーを使用することもできる。これらの反応性基を有するタイプのものでは、その反応性基の高い極性のために、エポキシ樹脂との相溶性が高められて、エポキシ樹脂との配合の

範囲が広げられ、かつ、エポキシ樹脂との架橋反応により架橋構造中に組み込まれるため、硬化後の耐熱耐湿性によって接着信頼性が向上できる。エポキシ化ステレン系エラストマーとして、例えば、エポフレンドA1020（ダイセル化学工業株式会社）を挙げることができる。

【0033】

また、本発明において、熱可塑性エラストマーの代わりに、熱可塑性樹脂を使用することもできる。接合する基材上の回路同士が良好に電気的に接続されるように接着フィルムの熱圧着時に接着剤が流動して排除される必要がある為、熱可塑性樹脂は熱圧着温度（例えば、100～130℃）以下のT_gを有する樹脂であることが好ましい。また、この熱可塑性樹脂は、カチオン重合を阻害する基、例えばアミン、硫黄、又はリンを含む官能基を有しないものに限定される。さらに、使用される有機溶剤に溶解性があり、カチオン重合性モノマーと相溶性のよいものが特に好ましい。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ノボラック樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂等及びこれらを組み合わせたものを挙げができる。

【0034】

この熱可塑性エラストマーもしくは樹脂の量は、カチオン重合性モノマー100質量部に対して、通常、10～900質量部であり、好ましくは20～500質量部であり、さらに好ましくは30～200質量部であり、最も好ましくは40～100質量部である。10質量部よりも少量であると接着剤組成物のフィルム形成性が低下するおそれがあり、900質量部より多量であると、低温での接着剤組成物全体の流動性が低下して、接着時の導電性粒子と回路基材の接触が悪くなり、結果として、接続抵抗の上昇や接続信頼性が低下することになることがある、また、接着強度も低くなることがある。

【0035】

さらに、熱伝導性の充填材、例えばアルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム等の粒子、又はカーボンファイバー等を本発明のカチオン重

合性接着剤組成物に添加することにより、熱伝導性接着フィルムを得ることもできる。

【0036】

これらのカチオン重合性接着剤組成物及び異方導電性接着剤組成物は、好ましくはフィルムの形態で用いられる。このフィルムは例えば以下のようにして作成することができる。まず、カチオン重合性モノマーと、必要に応じてフィルム形成性を向上させる上記の熱可塑性樹脂、貧溶剤及び良溶剤をよく攪拌混合して接着剤溶液を得る。なお、異方導電性接着剤組成物を得るためにには、後述するE1～E5に示すように前述の導電性粒子を接着剤溶液に加える。一方、カチオン重合触媒と良溶剤を混合して均一な触媒溶液を得る。これらの溶液を混合して接着剤溶液を作成し、これをナイフコーティングなどの適切な塗布手段を用いてセパレータ（例えばシリコン処理されたポリエステル製セパレータ）の上に塗布し、この塗膜を乾燥することにより得ることができる。この乾燥において、接着剤溶液中に溶解している重合触媒が徐々に再結晶化し、微細な粒子としてフィルム中に均一に析出し、その結果、保存安定性が向上すると考えられる。このようにして形成するフィルムの厚さは、熱圧着して、基材同士を接続する際に、接続部が隙間なく、必要かつ十分に充填できるようにするために、 $5\text{ }\mu\text{m}\sim100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0037】

この接着フィルムを基材上に配置（仮圧着）した後に、接着しようとする他方の基材をこの接着剤組成物上に圧着ヘッドによって熱圧着（本圧着）することにより、2つの基材が接着される。ただし、カチオン重合性触媒が紫外線活性化型カチオン重合触媒である場合、本圧着前又は本圧着と同時にこれら接着剤組成物に紫外線を照射して活性化する必要がある。

【0038】

光線、特に可視光の領域（360～830nm）に吸収波長を有するカチオン重合触媒がカチオン重合性モノマー中に溶け込んでいるとき、ある一定量以上の可視光線に暴露されると、カチオン重合触媒分子の一部が分解してカチオン種が生成し、室温においても徐々にカチオン重合性モノマーが重合する。このため、従来のカ

チオン重合性接着剤を、例えば室温・蛍光灯下で1日間暴露すると、反応が進みすぎ、タック性や流動性が低下し、接着剤としての機能が大きく低下してしまうことがあった。ところが、本発明のカチオン重合性接着剤組成物より形成した接着フィルムでは、同条件下で1日間暴露してもほとんど反応が進行せず、接着剤としての機能を保持することができる。

【0039】

【実施例】

異方導電性接着フィルムの製造

1.0gの脂環式エポキシ樹脂（商品名サイラキュアUVR6128、ユニオン・カーバイド日本株式会社、エポキシ当量=200）、5.0gのグリシジル基含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂（商品名エピコート154、油化シェルエポキシ株式会社、エポキシ当量=178）、4.0gのフェノキシ樹脂（PKHC、フェノキシ・アソシエイツ社、OH当量=284）、0.009gのN,N-ジメチル-m-トルイジンを、表1に示す良溶剤と貧溶剤の混合有機溶剤11.0gと混合し、均一になるまで攪拌した。これに、最終固形分の3体積%になるように導電性粒子（ジビニルベンゼン共重合体の表面にニッケル層を設け、さらにその表面に金を積層した粒子、平均粒径=5μm）を加え、この導電性粒子が十分に分散されるまで攪拌を続けた。一方、0.06gのカチオン重合触媒（ビス（エターメシチレン）鉄(II)（トリス（トリフルオロメチルスルホニル）メサイド））、0.2gのシランカップリング剤（シランカップリング剤A187、日本ユニカー株式会社、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）及び0.6gの良溶剤を混合し、均一になるまで攪拌し、これを上記の分散液に添加して、さらに攪拌した。こうして得られた異方導電性接着剤組成物の分散液を、セパレータとしてシリコーン処理の施されたポリエステルフィルムの上に、ナイフコーティングを用いて塗布し、65°Cで10分間乾燥させ、厚さ25μmの異方導電性接着フィルムを得た（E1～5）。

【0040】

また、比較として、良溶剤：貧溶剤の比率を70wt%：30wt%とした以外はE1と同様にし（C1）、貧溶剤を用いずに良溶剤を100%とし（C2及び3）、及び良溶剤を用いずに貧溶剤を100%とし（C4及び5）、異方導電性接着フィル

ムを製造した。

【0041】

こうして製造した、幅2mm、長さ4cmの異方導電性接着フィルムを厚さ0.7mmのITO (Indium Tin Oxide)膜付きガラス板に貼り付け、60°Cで4秒間、1.0MPaの圧力で熱圧着し、セパレータであるポリエチルフィルムを剥離した（仮圧着）。次に、厚さ25μmのポリイミドフィルム上に、導体間ピッチ70μm、導体幅35μm、厚み12μmの金メッキ銅線が配置してなるフレキシブル回路を、上記のようにして仮圧着された異方導電性接着フィルムの上に位置合わせして固定した。これを、常時加熱型圧着機を用いて、異方導電性接着フィルムの部分が180°Cで10~20秒間、1.5MPaとなるような条件で熱圧着し、回路接続を完了させた（本圧着）。

【0042】

接着力の評価

こうして形成された、ITO膜付きガラス板上に熱圧着されたフレキシブル回路を5mm幅に切り、ITO膜付きガラス板上に対して90°の方向に50mm／分の速度で引張り、その最大値を記録した。

【0043】

DSC（示差走査熱量計）による発熱特性評価

接着剤組成物の保存安定性が低いと、保存中に硬化反応が進行し、DSC測定時には発熱量の低下として現れる。そこで、50~200°Cの範囲で発熱量を測定した。測定時の昇温速度は10°C／分とした。

【0044】

接続状態の評価

ITO膜付きガラス基板とフレキシブル回路の間の接続抵抗を、デジタルマルチメータを用いて測定した。

【0045】

保存安定性評価

セパレータ上の異方導電性接着フィルム面を白色蛍光灯側に向けて静置し、室温で24時間放置した。その際のフィルム面での照度を1000 lxに調整した（保存

後)。

以上の評価結果を表1及び表2に示す。

【0046】

【表1】

		初期値		保存後		
		Onset温度 (°C)	発熱量 (cal/g)	Onset温度 (°C)	発熱比- δ 温度(°C)	発熱量 (cal/g)
実施例	E1 7セト(40)	トル(60)	96	104	281	108
	E2 7セト(20)	トル(80)	108	120	299	124
	E3 アセト・酢酸チル 混合物(52.5)	トル(47.5)	97	107	315	119
	E4 MEK(30)	トル(70)	110	127	289	127
	E5 アセト(30)	ギル(70)	96	108	280	116
比較例	CE1 7セト(70)	トル(30)	90	99	316	52
	CE2 7セト(100)	なし	89	98	286	47
	CE3 MEK(100)	なし	90	101	286	50
	CE4 なし	トル(100)	—	—	—	—
	CE5 なし	トル(100)	—	—	—	—

【0047】

【表2】

		初期値		保存後	
		平均接続 抵抗(Ω)	平均接着力 (N/cm)	平均接続 抵抗(Ω)	平均接着力 (N/cm)
実施例	E1 アセトシン(40)	トルエン(60)	1.8	7.5	1.9
	E2 アセトシン(20)	トルエン(80)	1.6	6.3	1.6
	E3 アセトシン・酢酸エチル 混合物(52.5)	トルエン(47.5)	1.6	7.3	1.5
	E4 MEK(30)	トルエン(70)	1.5	5.8	1.6
	E5 アセトシン(30)	キシレン(70)	1.6	7.1	2.3
比較例	CE1 アセトシン(70)	トルエン(30)	1.7	7.2	オーブン 6.0
	CE2 アセトシン(100)	なし	1.6	7.0	オーブン 5.0
	CE3 MEK(100)	なし	1.9	7.5	オーブン 5.2
	CE4 なし	トルエン(100)	—	—	—
	CE5 なし	トルエン(100)	—	—	—

【0048】

上記表より明らかなように、本発明の実施例においては、室温（25°C）において照度1000 lxの白色蛍光灯下に24時間暴露した後（保存後）でも、発熱量の低下や発熱ピーク温度の大きなシフトは見られず、電気接続抵抗とピール接着力とともに良好であった。これに対して、比較例CE1～3では、初期の特性は良好であったが、白色蛍光灯下に24時間暴露した後には、発熱量の低下が見られ、また電気接続抵抗が高かった（オーブン）。CE4では溶剤がトルエンのみであり、またCE5では溶剤がキシレンのみであるため、接着剤構成成分が完全に溶解

・圧着条件はいずれも180°C-10秒-1.5MPa。ただし、E2およびE4の圧着条件は、180°C-20秒-1.5MPa

・E3：酢酸エチルを助溶剤として使用し、アセトシン(10%)と酢酸エチル(90%)の混合溶剤を良溶剤として扱った。

・オーブン：30kΩ以上

しておらず、均一な接着剤溶液及びフィルムを作成することができなかった。そのため、DSC測定及び接続抵抗、接着力測定は行わなかった。すなわち、本発明の異方導電性接着フィルムの良好な効果が観察された。

【0049】

【発明の効果】

以上のように、本発明のカチオン重合性接着剤組成物は、特に可視光に暴露しても反応が進みすぎることなく、接着剤としての機能を失うことのない、保存安定性に優れた接着フィルムを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存安定性に優れた接着フィルムを提供するカチオン重合性接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 (A)エポキシモノマー、ビニルエーテルモノマーまたはこれらの混合物より選ばれるカチオン重合性モノマー、(B)カチオン重合触媒、及び(C)前記カチオン重合触媒用の溶剤を含むカチオン重合性接着剤組成物において、前記溶剤が前記カチオン重合触媒の良溶剤と貧溶剤の混合物を用いる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-099071
受付番号	50200469255
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 4月 2日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	599056437
【住所又は居所】	アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-1000, セント ポール, スリーエム センター
【氏名又は名称】	スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

【代理人】

【識別番号】	100077517
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	石田 敬

【選任した代理人】

【識別番号】	100092624
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】	100087871
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	福本 積

【選任した代理人】

【識別番号】	100082898
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】	西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】	100081330
--------	-----------

次頁有

認定・付加情報 (続き)

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】 樋口 外治

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [599056437]

1. 変更年月日 1999年 4月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-1000、セント
ポール、スリーエム センター

氏 名 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/US2003/004944

International filing date: 19 February 2003 (19.02.2003)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2002-099071
Filing date: 01 April 2002 (01.04.2002)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2003 (31.03.2003)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.